

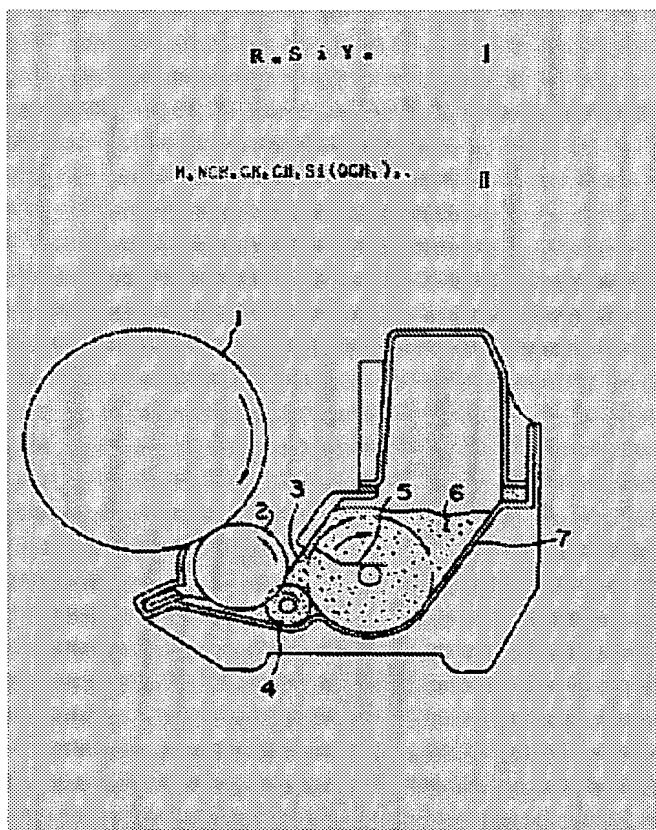
# METHOD FOR DEVELOPING ELECTRON PHOTOGRAPHY AND ITS DEVELOPING AGENT

**Patent number:** JP1284862  
**Publication date:** 1989-11-16  
**Inventor:** YAMAGUCHI KIMITOSHI; others: 02  
**Applicant:** RICOH CO LTD  
**Classification:**  
- international: G03G9/08; G03G9/10  
- european:  
**Application number:** JP19880115702 19880512  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP1284862

**PURPOSE:** To prevent the decrease of the amount of the electrostatic charge of a toner in a high humidity condition by using a prescribed toner and a specified member capable of applying friction electrification for the title method.

**CONSTITUTION:** A latent image is developed on a supporting body 1 using the toner contg. an inorg. hard fine particle (A) and the member (C) capable of applying the friction electrification covered with a silicone resin contg. an aminosilane coupling agent (B). And, the component (A) is composed of a hydrophobic silica, etc. The component (B) contd. in the resin which covers the member (C) such as the core material of a carrier, a sleeve 2 and a blade 3, etc., is composed of a compd. shown by formula I, etc. In the formula, R is alkoxy group or chorine atom, Y is a hydrocarbon group contg. amino group, (m) and (n) are each 1-3. The concrete example of the compd. shown by the formula is exemplified by a compd. shown by formula II, etc.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2744790号

(45)発行日 平成10年(1998)4月28日

(24)登録日 平成10年(1998)2月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/113  
9/08

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/10  
9/08  
3 5 2  
3 6 2  
3 7 4

請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願昭63-115702  
(22)出願日 昭和63年(1988)5月12日  
(65)公開番号 特開平1-284862  
(43)公開日 平成1年(1989)11月16日  
審査請求日 平成7年(1995)4月28日

(73)特許権者 99999999  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
(72)発明者 山口 公利  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 南谷 俊樹  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72)発明者 高橋 俊彦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(74)代理人 弁理士 佐田 守雄 (外1名)  
審査官 原 健司  
(56)参考文献 特開 昭60-19156 (JP, A)

(54)【発明の名称】電子写真現像法及びその現像剤

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】無機硬質微粉末を含有するトナーを使用し、且つアミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂で被覆された摩擦帶電付与部材を使用することを特徴とする電子写真現像法。

【請求項2】無機硬質微粉末を含有するトナー及び核粒子をアミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂で被覆してなるキャリア粒子を主成分とする電子写真現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法などに用いられる静電荷像現像用トナーに対し、摩擦帶電を付与する為の機能を有する摩擦帶電付与部材、たとえばトナーに摩擦帶電を付与するキャリアや、スリーブ、ドクターブレー

2

ド等の搬送規制部材、あるいはその他の摩擦帶電付与部材を使用した電子写真現像法及びその現像剤に関する。〔従来技術〕

一般にコロイダルシリカ、金属酸化物粉末、セラミック等の無機硬質微粉末をトナーに添加すると、トナーの流動性が向上し、トナー補給性が良くなる。これらの微粉末は摩擦帶電性が非常に良いため、帶電制御剤を用いなくとも十分な帶電を得ることができる。さらに、これらはキャリア表面及び感光体表面に対し、研磨作用を持つため、キャリアのスベント防止及び感光体のフィルミング防止に役立っている。しかしながら、これらの微粉末は高湿度雰囲気において吸湿性があるため、これらを添加したトナーはどのような摩擦帶電付与部材を使用した場合でも、高湿での帶電量が低湿、常湿に比べて大幅に低下するという欠点があった。

10

## 〔目的〕

本発明は、従来の欠点を克服し、高湿度雰囲気でのトナーの帶電量の低下を防止し、現像剤の耐久性を改良した電子写真現像法及びその現像剤を提供することを目的とする。

## 〔構成〕

本発明者等は前記目的を達成するために鋭意研究した結果、無機硬質微粉末を含有するトナーを使用し、且つアミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂で被覆された摩擦帶電付与部材を使用することを特徴とする現像法、あるいは無機硬質微粉末を含有するトナー及び核粒子をアミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂で被覆してなるキャリア粒子を主成分とする現像剤を提供することによって前記目的が達成できることを見出した。

本発明の現像法によれば、高湿度雰囲気において帶電量がほとんど低下しない。

本発明における無機硬質微粉末とは、例えば、コロイドシリカ、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化銅等である。これらの微粉末の粒径は3 μm以下が望ましい。無機硬質微粉末のトナーへの添加量は一般に0.01～3重量%が好ましい。

上記摩擦帶電付与部材は、トナーに摩擦帶電を付与するキャリア芯材や、スリーブ、ドクターブレード等の搬送規制部材、あるいはその他の摩擦帶電付与部材である。

又、トナーは熱可塑性の種々の樹脂を用いることができる。例えば、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-ブロビレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む单一重合体又は共重合体）、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリブロビレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビ

ニルブチラール等の熱溶融性樹脂や天然又は合成ワックス等のワックス類が挙げられる。これらは単独又は混合して使用される。

トナーは着色剤又は磁性体を含有しても良い。着色剤としてはカーボンブラック、含クロムモノゾ染料、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、群青、キノリンイエロー、メチレンブルー塩化物、モナストラルブルー、マラカライトグリーンオキサレート、ランブブラック、ローズベンガル、モナストラルレッド、スーダンブラックBM又はそれらの混合物等が挙げられる。磁性体としてはCo, Fe, Ni等の金属粉；Al, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Mg, Sn, Zn, Au, Ag, Se, Ti, W, Zr等の金属の合金又は混合物；酸化鉄、酸化ニッケル等の金属酸化物、又はこれを含む金属化合物；強磁性フェライト；又はこれらの混合物等が挙げられる。

本発明における摩擦帶電付与部材はアミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂で被覆されている。アミノシランカップリング剤のシリコーン樹脂への添加量は一般的に0.1～10重量%が好ましい。

20 本発明で使用されるアミノシランカップリング剤は下記の一般式、



ただし、Rはアルコキシ基または塩素原子、

Yはアミノ基を含有する炭化水素基、

■は1～3の整数、

■は3～1の整数、

で示されるシランカップリング剤でよく、特に本発明に用いるのに好ましいアミノシランカップリング剤は次の様な構造式で示されるものである。

30  $H_2 NCH_2 CH_2 CH_2 Si (OCH_3)_3$ 、

$H_2 NCH_2 CH_2 CH_2 Si (OC_2 H_5)_3$ 、



$H_2 NCONHCH_2 CH_2 CH_2 Si (OC_2 H_5)_3$ 、

$H_2 NCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 CH_2 Si (OCH_3)_3$ 、

$H_3 C_2 OCOCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 CH_2 Si (OCH_3)_3$ 、

$H_3 C_2 OCOCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 CH_2 Si (OC$

$H_3)_3$ 、

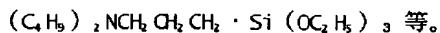
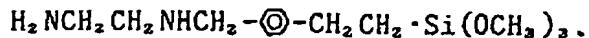
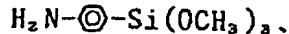
$H_3 C_2 OCOCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2$

$\cdot CH_2 \cdot Si (OCH_3)_3$ 、

$H_3 COCOCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 CH_2 \cdot Si (OCH_3)_3$ 、

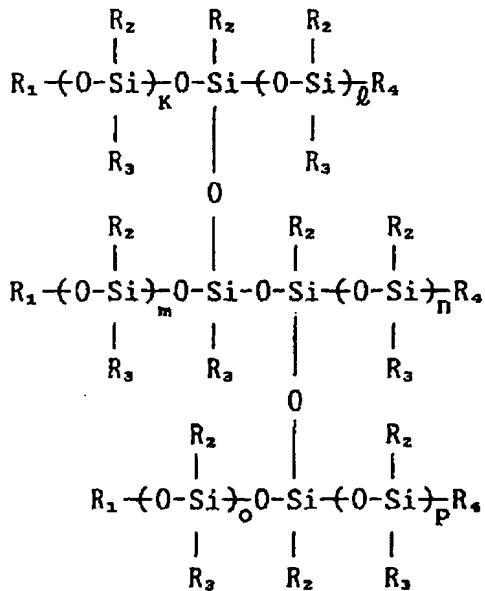
$H_5 C_2 - N - CH_2 CH_2 CH_2 Si (OCH_3)_3$ 、

$H_5 C_2$ 、

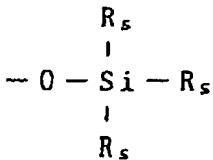


上記化合物のアルコキシ基が塩素原子であってもよい。これらのシランカップリング剤は1種または2種以上の混合系で用いられてよい。

アミノシランカップリング剤を含有させるシリコーン樹脂としては、従来知られているいづれのシリコーン樹脂であってもよく、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコンおよびアルキド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂が挙げられる。



上記式中R<sub>1</sub>は水素原子、炭素原子数1～4のアルキルまたはフェニル基、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素基、炭素原子1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エチレンオキサイド基、グリシル基または



R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～

4のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、k、l、m、n、o、pは1以上の整数を示す。

上記各置換基は未置換のものほか、例えばアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、メルカブト基、アルキル基、フェニル基、エチレンオキシド基、グリシル基、ハロゲン原子のような置換基を有していてよい。

例えば、市販品としてストレートシリコーン樹脂は、信越化学製のKR271、KR255、KR152、トーレシリコン製のSR2400、SR2406等があり、変性シリコーン樹脂は信越化学製のKR206（アルキッド変性）、KRS208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、トーレシリコン製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキッド変性）などがある。

キャリア芯材としては、公知のキャリア芯材がすべて使用可能であり、鉄、ニッケル、アルミニウム等の金属又は合金、金属酸化物又はこれらを含む金属化合物の粒子等、さらにはガラス、炭化ケイ素等の粒子が用いられる。

20 さらにスリーブやドクターブレード形態の摩擦帶電付与部材の母材としては、鉄、アルミニウム、ステンレス等の金属又は合金、プラスチック、ゴム等の非金属化合物等、従来使用されているスリーブやドクターブレードが使用できる。なお、摩擦帶電付与部材の表面をアミノシランを含むシリコーン樹脂で被覆する方法としては、シリコーン樹脂にアミノシランを添加し、これらを溶媒に溶かした後、摩擦帶電付与部材の母材にディッピング、スプレー法、ハケ塗り等により塗布し、乾燥して得られる。

30 又、シリコーン樹脂には、補強及び摩擦防止のため、シリカ、炭化ケイ素、酸化チタン等の金属酸化物、カーボン、カーボン繊維、ガラス等を含有させても良い。

次に本発明の現像法で使用され摩擦帶付与部材の具体的な製造例を下記に示す。

#### 製造例1

シリコーン樹脂（SR2406、トーレシリコーン）

100重量部

アミノシラン（H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）

1重量部

40 トルエン

100重量部

上記混合物をホモミキサーで15分間攪拌し、被覆層形成液を調製した。

この液を平均粒径100μmの球状鉄粉の表面に、流動床型塗布装置を用いて塗布した後、200°Cで5時間焼成し、平均膜厚1.0μmのコートキャリアを得た。

#### 製造例2

シリコーン樹脂（KR250、信越化学（株））

100重量部

アミノシラン（(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>）

2重量部

50

トルエン 100重量部  
上記混合物をホモミキサーで15分間攪拌し、被覆層形成液を調製した。

この液を平均粒径70 $\mu\text{m}$ のフェライト粒子の表面に、流動床型塗布装置を用いて塗布した後、250°Cで2時間焼成し、平均膜厚1.2 $\mu\text{m}$ のコートキャリアを得た。

### 製造例3

製造例1で使用したものと同じ被覆層形成液を使用して、第1図に示すトナー搬送部材2に、ディッピングにより平均膜厚5 $\mu\text{m}$ の皮膜を形成した。その後、250°Cで5時間焼成して第1図に示すトナー搬送部材2とした。

以下、実施例に従い本発明をさらに具体的に説明する。

### 実施例1

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体 90部  
カーボンブラック 10部

これらを混練した後、粉碎、分級して平均粒径12.0 $\mu\text{m}$ とし、さらに疎水性シリカR972（日本エロジル社製）を1部外添混合してトナーを得た。このトナーに対して、製造例1のキャリアを用いて、トナー濃度2wt%の現像剤を作った。

この現像剤を低温低湿（10°C、20%）及び高温高湿（30°C、90%）で5時間調湿し、帯電量を調べたところ、帯電量はそれぞれ-25.3 $\mu\text{c}/\text{g}$ 、-23.1 $\mu\text{c}/\text{g}$ であった。そこで、それぞれの環境において、リコー社製FT6080を使用して画像出しを行なったところ、常温常湿（20°C、60%）と変わらない高画質が得られた。

又、常温常湿で10万枚のランニングテストを行なったところ、10万枚後も帯電量の低下は起こらず、地汚れのない高画質であった。

### 比較例1

アミノシランを含有しなかった他は製造例1と全く同じ方法で平均膜厚1.0 $\mu\text{m}$ のコートキャリアを得た。

このキャリアを使用して、実施例1と同様に、高湿、低湿での帯電量を調べた。結果は表1に示した様に、高湿での帯電量低下が大きかった。又、それぞれの環境において画像出しを行なったところ、高湿での画像は地汚れがひどかった。

### 実施例2

実施例1で作った平均粒径12.0 $\mu\text{m}$ のトナーに対して酸化チタンP25（日本エロジル社製）を1部外添混合してトナーを得た。このトナーに対して、製造例2のキャリアを用いて、トナー濃度3wt%の現像剤を作った。

実施例1と同様に、FT6080を使用して、高湿、低湿でのテスト及び常温常湿での10万枚ランニングテストを行なった。結果は表1に示す様に、高湿での帯電量低下は極めて小さく、又、10万枚ランニング後も初期と同様の高画質であった。

### 比較例2

アミノシランを含有しなかった他は製造例2と全く同じ方法で平均膜厚1.2 $\mu\text{m}$ のコートキャリアを得た。

このキャリアを使用して、実施例2と同様に、高湿、低湿での帯電量を調べた。

結果は表1に示したように、高湿での帯電量低下が大きかった。又、それぞれの環境において画像出しを行なったところ、高湿での画像は地汚れがひどかった。

### 実施例3

10 実施例1で使用したトナーと、製造例2のキャリア用いて、トナー濃度2wt%の現像剤を作った。

高湿、低湿試験及び常温常湿でのランニングテスト結果を表1に示す。

### 比較例3

アミノシランを含有しなかった他は製造例2と全く同じ方法で平均膜厚1.2 $\mu\text{m}$ のコートキャリアを得た。

このキャリアを使用して、実施例3と同様に、高湿、低湿での帯電量を調べた。結果は表1に示した様に、高湿での帯電量低下が大きかった。

### 実施例4

実施例1で使用したトナーを第1図に示す電子写真一成分現像装置に入れ、高湿、低湿でそれぞれ5時間調湿し、製造例3で作成したトナー搬送部材2からトナーを吸引してトナーの帯電量を調べた。高湿で-15.1 $\mu\text{c}/\text{g}$ 、低湿で-16.3 $\mu\text{c}/\text{g}$ であった。

又、常温常湿で10万枚ランニングを行なったところ、表1に示す様に帯電量の低下はほとんどなく、初期と変わらない地汚れのない高画質が維持された。

### 比較例4

30 アミノシランを含有しなかった他は製造例3と全く同じ方法で第1図に示す一成分現像装置用トナー搬送部材2を作成した。この一成分現像装置に実施例2で使用したトナーを入れ、実施例4と同様の実験を行なった。結果は表1に示す様に高湿で帯電量低下が起り、又、高湿での画像は地汚れがひどかった。

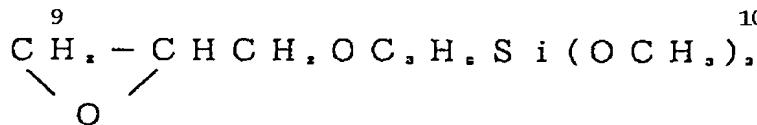
### 比較例5

疎水性シリカR972を添加しない他は実施例1と全く同じ方法でトナーを作成し、製造例1のキャリアを使用してトナー濃度2wt%の現像剤を作った。この現像剤を、

40 低温低湿（10°C, 20%）及び、高温高湿（30°C, 90%）で5時間調湿し、帯電量を調べたところ、それぞれ、-12.6 $\mu\text{c}/\text{g}$ 及び-7.1 $\mu\text{c}/\text{g}$ （帯電量低下率44%）であった。それぞれの、環境でのリコー社製FT6080を使用して画像出しを行なったところ、低温でも地汚れが発生し、高湿での地汚れは更にひどかった。

### 比較例6

アミノシランカップリング剤の代わりに、下記構造式のアーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン



を使用して、製造例1と全く同じ方法で平均膜厚1.0μmのコートキャリアを作成した。

このキャリアに対して、実施例1と同じトナーを使用し、実施例1と全く同じ方法で現像剤を作成した。高湿、低温での帶電量を調べたところ、それぞれ、-23.1\*

\* μc/g及び-12.3μc/g(帶電量低下率47%)であった。

また、それぞれの環境で画像出しを行なったところ、低温では高画質が得られたが、高温では地汚れがひどかった。

表

1

	環境特性			ランニング特性(常湿)				備考
	低湿帶電量 (μc/g)	高湿帶電量 (μc/g)	帶電量低下率(%) 〔 低湿-高湿 低湿 〕 %	初期帶電圧 (μc/g)	ランニング後帶電量 (μc/g)	帶電量低下率(%) 〔 初期-ラン ニング後 初期 〕 %		
実施例1	-25.3	-23.1	9	-24.6	-23.3	5	FT6080 10万枚ランニング	
比較例1	-22.6	-10.9	52	-	-	-	高湿で地汚れ発生	
実施例2	-19.8	-18.7	6	-19.0	-17.6	7	FT6080 10万枚ランニング	
比較例2	-21.3	-11.7	45	-	-	-	高湿で地汚れ発生	
実施例3	-27.3	-24.8	9	-26.5	-24.2	9	FT6080 10万枚ランニング	
比較例3	-21.6	-9.7	55	-	-	-	高湿で地汚れ発生	
実施例4	-16.3	-15.1	7	-15.5	-13.7	12	第1図に示す一成分現像電子写真装置10万枚ランニング	
比較例4	-13.1	-5.6	57	-	-	-	第1図に示す一成分現像電子写真装置高湿で地汚れ発生	

## 〔効果〕

無機硬質微粉末を含有するトナーを使用し、且つアミノシランカップリング剤を含有するシリコーン樹脂で被覆された摩擦帶電付与部材を使用することによって、トナーの高湿における帶電量低下を防止でき、且つ現像剤の寿命を長くすることができる。

## 30※【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の実施例4及び比較例4で使用した電子写真現像装置の説明図である。

1……静電潜像持体、2……トナー搬送部材

3……弾性ブレード、4……スポンジローラー

※ 5……攪拌羽根、6……トナー、7……トナータンク

【第1図】

